

73 Rec'd PCTO 15 AUG 1997

08/894156

SAH
#4
2-27-98

Docket No: 524-2769-0 PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Bernd BRUCHMANN, et al

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP96/00419

INTERNATIONAL FILING DATE: 01 February 1996

FOR: PREPARATION OF BIURET-CONTAINING POLYISOCYANATES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

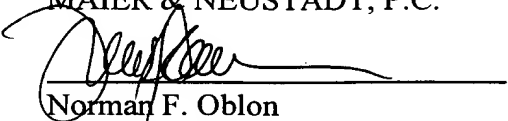
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.:</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
GERMANY	19505035.5	15 February 1995

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/EP96/00419**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,

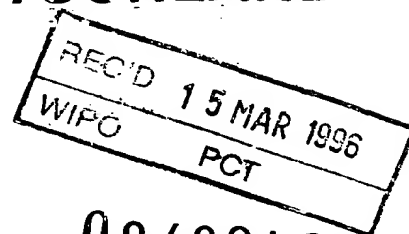
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
William E. Beaumont
Registration No. 30,996

Crystal Square Five
Fourth Floor
1755 Jefferson Davis Highway
Arlington, Virginia 22202
(703) 413-3000

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT/EP 96 / 00419
BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



08/894156

Bescheinigung

PRIORITY DOCUMENT

Die BASF Aktiengesellschaft in 67063 Ludwigshafen hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten"

am 15. Februar 1995 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Symbole C 07 C 275/62, C 07 C 265/14, C 07 C 273/18, C 07 C 263/18 und C 08 G 18/78 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 28. Dezember 1995
Der Präsident des Deutschen Patentamts
Im Auftrag



Werner

Aktenzeichen: 195 05 035.5

Verfahren zur Herstellung biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die eine oder mehrere Biuretgruppen enthalten, durch Umsetzung von

- 10 a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Polyisocyanat (Isocyanat a) mit
- b) einem tertiären Alkohol oder einer Mischung aus Wasser und einem tertiären Alkohol (Biuretisierungsmittel b)

15

bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 250°C.

Die Herstellung von biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten ist eine ausführlich beschriebene Reaktion (vgl. H.J. Laas et al.,

20 J. prakt. Chem. 336 (1994) 185-200).

Aus vielen Patenten ist beispielsweise bekannt, Wasser mit einem Überschuß an mehrwertigen Isocyanaten umzusetzen, wobei zunächst Harnstoffgruppen entstehen, die mit den Isocyanaten zu Biuret-

25 gruppen weiterreagieren (vgl. DE-A 1 101 394). Weil es schwierig ist, das Wasser und das Isocyanat homogen miteinander zu vermischen, werden dabei in der Praxis durch lokalen Wasserüberschuß immer mehr oder weniger große Anteile an unlöslichen polymeren harnstoffhaltigen Verbindungen erhalten, die sich im Reaktionsge-

30 fäß oder im Abgasraum abscheiden.

Die US-A 4 028 392 beschreibt ein Verfahren, bei dem man dieses Problem dadurch umgeht, daß man das Wasser in Form einer wäßrigen Lösung mit einem gegenüber Isocyanaten inerten Lösungsmittel ein-

35 setzt. Der Nachteil besteht jedoch darin, daß dabei das Lösungsmittel wieder durch Destillation vom Produkt abgetrennt werden muß.

Diese Probleme können durch das aus der DE-A 1 543 178 bekannte

40 Verfahren überwunden werden, bei dem man anstelle des Wassers einen einwertigen tertiären Alkohol, z.B. tert.-Butanol, einsetzt. Der Alkohol reagiert bei Temperaturen von mindestens 70°C mit einem Überschuß an Isocyanat zu biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten, wobei als Nebenprodukte ein Olefin, z.B. Isobuten,

45 und CO₂ gebildet werden, die sich leicht aus der Reaktionsmischung entfernen lassen.

2

Es wird vermutet, daß der Alkohol und das Isocyanat zunächst zu einem Urethan reagieren, das in ein Amin, CO_2 und ein Olefin zerfällt, und das Amin mit weiterem Isocyanat zu Harnstoffderivaten und dann zu biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten reagiert.

5

Diese Umsetzung wird bevorzugt in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt, wobei hierfür Säuren wie starke anorganische Lewis- und Brønstedt-Säuren (vgl. DE-A 1 543 178) und Salze aus stickstoffhaltigen Basen und anorganischen und/oder organischen Säuren

10 (vgl. DE-A 1 931 055) empfohlen werden.

Biuretgruppen-haltige Polyisocyanate werden vor allem in der Lackindustrie als Härtungsmittel in Lacksystemen eingesetzt, die als Bindemittel im allgemeinen Polymere mit gegenüber Isocyanaten

15 reaktiven Gruppen enthalten.

Damit die Lacksysteme nach dem Auftragen auf ein Substrat innerhalb kurzer Zeit zu Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften und einer hohen Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemika-

20 lien aushärten, ist es erforderlich, daß die biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate einen hohen Gehalt an NCO-Gruppen und eine hohe Reaktivität gegenüber den reaktiven Gruppen der Bindemittel aufweisen.

Weiterhin soll der Anteil an flüchtigen Isocyanaten auch nach längerer Lagerung gering sein, damit sich die biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate, ohne daß hierzu besondere Schutzvorkehrungen erforderlich wären, gefahrlos verarbeiten lassen. Um mit ihnen Lacksysteme herstellen zu können, die gute Verlaufseigen-

30 schaften und einen niedrigen Lösungsmittelgehalt aufweisen, werden von der Lackindustrie Produkte verlangt, die gleichzeitig eine niedrige Viskosität aufweisen. Außerdem sollen die Produkte möglichst farblos sein.

Die nach den bekannten Verfahren aus tertiären Alkoholen und Isocyanaten hergestellten biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate lassen jedoch noch zu wünschen übrig, da sie eine für viele Anwendungen zu dunkle Farbe aufweisen und insbesondere nach längerer Lagerung noch erhebliche Mengen an leicht flüchtigen monomeren

40 Isocyanaten enthalten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein wirtschaftliches Verfahren bereitzustellen, nach dem sich biuretgruppen-haltige Polyisocyanate herstellen lassen, die eine helle Farbe aufweisen

45 und deren Gehalt an leichtflüchtigen Isocyanaten insbesondere nach längerer Lagerung niedrig ist.

3

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten gefunden, die eine oder mehrere Biuretgruppen enthalten, durch Umsetzung von

- 5 a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanat mit mehreren Isocyanatgruppen (Isocyanat a) mit
- b) einem tertiären Alkohol oder einer Mischung aus Wasser und einem tertiären Alkohol (Biuretisierungsmittel b)

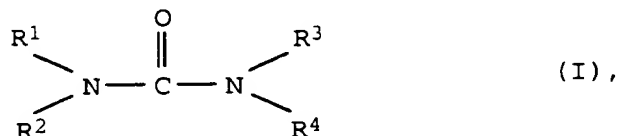
10

bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 250°C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart

- c) eines Stabilisators (c), bei dem es sich um katalytische Mengen Harnstoff, Ammoniak, Biuret, ein Harnstoffderivat der Formel I

15

20



in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl oder C₅- bis C₁₀-Aryl bedeuten, oder

25

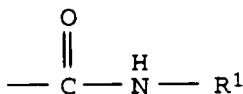
um ein Carbonsäureamid der Formel II

30



in der R⁵ eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe bedeutet, in der gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einen Rest

35



ersetzt sind, handelt,

40

durchführt.

- Als Ausgangsstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren kommen als Isocyanate (a) mehrwertige Isocyanate, insbesondere aliphatische und cycloaliphatische Di- und Tri-Isocyanate, die 4 bis 30 C-Atomen enthalten, in Betracht. Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate X(NCO)₂, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasser-

45

4

stoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Von besonderer Bedeutung sind hier die kommerziell erhältlichen Ausgangsverbindungen, die industriell nach den z.B. aus
5 der DE-PS 20 05 309 und DE-OS 2 404 773 beschriebenen Verfahren durch Phosgenierung von Diaminen und nach den in der EP-B-0 126 299 (US-A-4 596 678), EP-B-0 126 300 (US-A-4 596 679), EP-A-0 355 443 (US-A-5 087 739) sowie der EP-A-0 568 782 beschriebenen phosgenfreien Verfahren (Spaltung von Biurethanen)
10 hergestellt werden.

Dies sind insbesondere 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-3-isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (IPDI) sowie Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan.

15

In der Praxis von weniger großer Bedeutung, jedoch prinzipiell ebenfalls geeignet, sind als Ausgangsverbindungen Isocyanate mit 3 und mehr Isocyanatgruppen, z.B. solchen, die zusätzlich Allophanat- oder Isocyanuratgruppen enthalten. Beispiele hierfür
20 sind die entsprechenden Derivate des HDI, die durch Trimerisierung von HDI hergestellt werden (vgl. Kunststoff Handbuch, Band 7, S. 94 bis 96, 3. Auflage, 1993, Carl Hanser Verlag).

Als Biuretisierungsmittel (b) kommen insbesondere die in der
25 DE-OS 1 543 178 genannten tertiären Alkohole in Betracht, also vor allem einwertige Alkohole mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, z.B. 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 3-Äthyl-3-pentanol, 3-Äthyl-3-nonanol, 3-Methyl-1-butyln-3-ol, 3-Methyl-1-pentyn-3-ol, 3,5-Dimethyl-1-hexyn-3-ol,
30 1-Methylcyclopentanol, 1-Methylcyclohexanol, 1-Äthylcyclohexanol, 1,1-Diphenyläthanol, 1,1,2-Triphenyläthanol und vor allem tert.-Butylalkohol. Selbstverständlich sind auch Gemische dieser Alkohole geeignet.

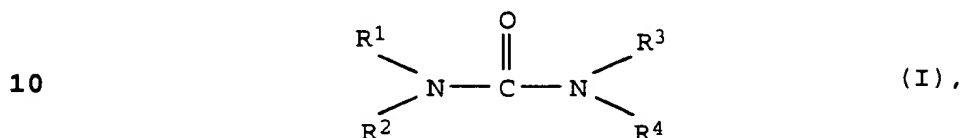
35 Zur Biuretisierung der Isocyanate (a) kann neben den tertiären Alkoholen auch Wasser in Form einer wäßrigen Lösung mit den tertiären Alkoholen eingesetzt werden. Dabei kommen vor allem Lösungen aus dem tertiären Alkohol und Wasser in Betracht, die bis zu 80, bevorzugt bis zu 40 mol-% Wasser, bezogen auf die Summe der
40 Mischungskomponenten, enthalten, weil bei diesen Mischungsverhältnissen Wasser homogen eingebracht wird und bei der Umsetzung mit den Isocyanaten (a) noch keine oligomeren und polymeren Harnstoffderivate, die aus der Reaktionsmischung ausfallen, gebildet werden.

45

5

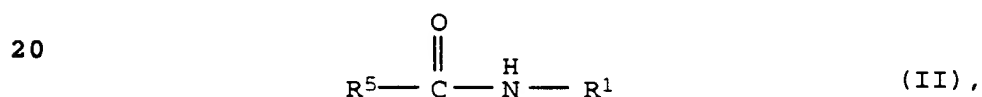
Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung des Isocyanats (a) mit dem Biuretisierungsmittel (b) in Gegenwart von katalytischen Mengen eines Stabilisators (c).

- 5 Als Stabilisatoren (c) eignen sich Harnstoff, Ammoniak, Biuret, ein Harnstoffderivat der Formel I

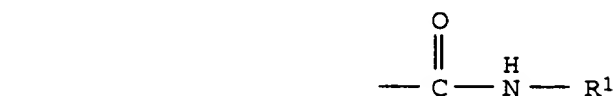


- in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, bevorzugt Methyl oder Ethyl, oder C₅- bis C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl oder
15 Benzyl, bedeuten oder

ein Carbonsäureamid der Formel II



- in der R⁵ eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe, bevorzugt eine C₁- bis C₆-Alkylgruppe bedeutet, in der gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Wasser-
25 stoffatome durch einen Rest



ersetzt sind,

durchführt.

- 35 Beispiele für geeignete Harnstoffderivate sind N-Methylharnstoff, N,N-Dimethylharnstoff, N,N'-Dimethylharnstoff, N-Ethylharnstoff, N,N-Diethylharnstoff, N,N'-Diethylharnstoff, Ethylenharnstoff sowie N-Phenylharnstoff.

- 40 Geeignete Carbonsäureamide der Formel II sind Formamid, N-Methylformamid, Acetamid, Malonsäurediamid sowie Bernsteinsäurediamid.

- Die Stabilisatoren (c) werden bevorzugt in Mengen von 0,01 bis 2,0 mol-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 1 mol-%,
45 bezogen auf die Isocyanatgruppen im Isocyanat (a), eingesetzt.

6

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Herstellung des biuretgruppen-haltigen Polyisocyanats sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich erfolgen.

- 5 Für die kontinuierliche Herstellung eignet sich z.B. eine aus mehreren Einzelreaktoren bestehende kontinuierlich durchflossene Reaktorkaskade.

Die diskontinuierliche Herstellung kann z.B. in einem Rührreaktor
10 vorgenommen werden.

Üblicherweise wird das Isocyanat (a) vorgelegt und das Biuretisierungsmittel (b), in dem günstigerweise der Stabilisator (c) bereits gelöst ist, zudosiert.

15

Die Umsetzung wird bevorzugt in Substanz durchgeführt, jedoch kann zur Erniedrigung der Viskosität auch ein gegenüber Isocyanatgruppen inertes Lösungsmittel mitverwendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind in der DE-OS 1 543 178 genannt, Dioxan,

- 20 Tetrahydrofuran, Triethylenglykoldiacetat, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Butylacetat, Ethylenglykol-monoethyl-ether-acetat und Methylenchlorid.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen unter Normaldruck, höhere

- 25 Drücke von 1 bis 10 bar empfehlen sich beispielsweise bei dem Einsatz von unterhalb der bevorzugten Reaktionstemperaturen siedenden Isocyanaten (a) oder Lösungsmitteln.

Die Reaktionszeiten betragen bei den bevorzugten Reaktionstempe-

- 30 raturen im allgemeinen 2 bis 5 h. Die Reaktionszeit wird dabei günstigerweise so gewählt, daß am Ende der theoretischen NCO-Wert erreicht ist. Der theoretische NCO-Wert ist der NCO-Wert, den die Reaktionsmischung aufweist, wenn die gesamte eingesetzte Menge an Biuretisierungsmittel die theoretisch zu erwartende Menge an

- 35 Biuretgruppen gebildet hat.

In Folge der Umsetzung einer Isocyanatgruppe mit einem Wasser- oder tertiären Alkoholmolekül entsteht bekanntlich eine Amino-

- 40 eine Biuretgruppe abreagiert. Da als Ausgangsprodukte mehrwertige Isocyanate eingesetzt werden, erfolgt das Anwachsen der biuretgruppen-haltigen Polyisocyanate deshalb nach der Kinetik der Vernetzungsreaktionen (vgl. B. Vollmert, Grundriß der Makromolekularen Chemie, Band II, S. 247 bis 260, Vollmert-Verlag, 45 Karlsruhe, 1988), wobei jede Biuretgruppe einen Verzweigungspunkt bildet. Um die Bildung von größeren verzweigt-kettigen Assoziaten mit mehreren Verzweigungspunkten oder gar Gelbildung zu vermei-

den, empfiehlt es sich im allgemeinen, 0,5 bis 20 mol-%, bevorzugt 2 bis 10 mol-% Biuretisierungsmittel, bezogen auf die Isocyanatgruppen im Isocyanat (a), einzusetzen.

- 5 Unter diesen Bedingungen reagieren die Isocyanate (a) mit den Biuretisierungsmitteln vorwiegend zu Mischungen von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten, die als Hauptkomponente solche biuretgruppenhaltige Polyisocyanate enthalten, welche aus drei vom Isocyanat (a) abgeleiteten Einheiten mit nur einer Biuretgruppe aufgebaut sind.

- 10 Im übrigen ist es durch einfache Vorversuche oder Berechnung möglich, die stöchiometrischen Verhältnisse zu ermitteln, bei denen Mischungen von biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten mit dem gewünschten mittleren Polymerisationsgrad gebildet werden.

- Im allgemeinen wird es, um Produkte, die bei der Verarbeitung keine gefährlichen Mengen an Isocyanaten freisetzen, zu erhalten, erforderlich sein, den größten Teil der unumgesetzten Isocyanate (a) von den gebildeten biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten abzutrennen. Meistens werden Produkte gewünscht, deren Gehalt an den monomeren Isocyanaten (a) weniger als 1, bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die biuretgruppenhaltigen Polyisocyanate, beträgt. Die Abtrennung der Isocyanate (a) nimmt man 25 günstigerweise bei vermindertem Druck bei Temperaturen vor, die zwischen 50°C und der bei der Umsetzung gewählten Reaktionstemperatur liegen, indem man sie beispielsweise abdestilliert.

- In der Lackindustrie werden vor allem biuretgruppenhaltige Polyisocyanate, die weitgehend frei von Lösungsmitteln und den als Ausgangsstoffen eingesetzten Isocyanaten (a) sind und eine Viskosität von 2.000 bis 15.000, bevorzugt von 2.500 bis 10.000 mPa·s (gemessen bei einer Temperatur von 23°C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹) aufweisen, gewünscht.

- 35 Produkte mit diesen Viskositäten werden im allgemeinen erhalten, wenn die Stöchiometrie der Ausgangsprodukte, der Isocyanate (a) und der Biuretisierungsmittel (b), wie empfohlen gewählt wird.

- 40 Die nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß sie bei vergleichsweise niedriger Viskosität und niedrigem Gehalt an niedermolekularen, flüchtigen Isocyanaten, wie den als Ausgangsprodukten eingesetzten Isocyanaten (a), einen hohen NCO-Gehalt und eine hohe Reaktivität 45 gegenüber in Lacken eingesetzten Bindemitteln mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, z.B. hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylaten aufweisen. Besonders vorteilhaft ist, daß sich der

8

Gehalt an flüchtigen Isocyanaten auch bei längerer Lagerung der Produkte nicht erhöht und die Produkte weitgehend farblos sind.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte eignen sich insbesondere als Härter in der Lackindustrie. Die Verarbeitung dieser Härter zu Lacken und hieraus hergestellten Beschichtungen ist allgemein bekannt.

Beispiele

10

Allgemeine Herstellungsvorschrift für die biuretgruppen-haltigen Polyisocyanaten (a)

In einem 1 l-Rührreaktor wurden unter Stickstoffbedeckung 504 g (3 mol) 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI) vorgelegt und auf die in den nachstehenden Tabellen angegebene Reaktionstemperatur aufgeheizt. Anschließend wurden 14 mol-%, bezogen auf das HDI, Biuretisierungsmittel (b) und darin gelöst 0,2 mol-%, bezogen auf das HDI, des Stabilisators (c) bzw. des sauren Katalysators innerhalb von 2 min zugegeben und die Reaktionsmischung 3 h gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung an einem Dünnschichtverdampfer bei 165°C und 2,5 mbar destilliert.

Abweichend von den oben gemachten Angaben betrug die eingesetzte Harnstoffmenge bei

Beispiel 11 0,4 mol-%,

Beispiel 12 0,6 mol-% und

Beispiel 13 1,0 mol-%,

30

bezogen auf die HDI-Menge.

35

40

45

Tabelle 1

Bsp.	Biuretisierungsmittel (b)	Stabilisa- tor (c)	Temp. [°C]	NCO-Gehalt [Gew.-%]	Viskosität [mPa·s]	F Z [Hazen]	Monomergehalt 0 d 21 d [Gew.-%] [Gew.-%]
1	tert.-Butanol	HS	180	22,0	4.350	5	0,15 0,25
2	tert.-Butanol	Eth HS	180	22,7	2.290	10	0,20 0,41
3	t.-But.:Wasser 19:1	HS	170	22,4	3.340	7	0,08 0,22
4	t.-But.:Wasser 19:1	HS	190	22,0	6.030	10	0,10 0,21
5	t.-But.:Wasser 19:1	Eth HS	180	22,7	2.200	12	0,15 0,45
6	t.-But.:Wasser 19:1	DM HS	180	22,7	2.280	15	0,13 0,43
7	t.-But.:Wasser 4,6:1	HS	180	22,2	5.550	5	0,11 0,23
8	t.-But.:Wasser 1,8:1	HS	180	22,0	6.480	2	0,13 0,28
9	t.-But.:Wasser 1:1	HS	180	22,2	5.450	4	0,14 0,31
10	t.-But.:Wasser 0,27:1	HS	180	21,4	12.600	10	0,14 0,28
11	t.-But.:Wasser 1:1	HS	180	22,0	6.120	12	0,12 0,27
12	t.-But.:Wasser 1:1	HS	180	21,3	11.560	18	0,12 0,29
13	t.-But.:Wasser 1:1	HS	180	20,8	18.200	22	0,13 0,25
14	t.-But.:Wasser 19:1	Biuret	180	22,0	3.860	15	0,14 0,27
15	t.-But.:Wasser 19:1	Acetamid	180	22,6	3.020		0,17 0,31
16	t.-But.:Wasser 19:1	Bamid	180	22,5	3.000		0,14 0,34
17	t.-But.:Wasser 19:1	Ammoniak	180	22,0	2.340	28	0,21 0,50

Tabelle 2

Vgl.Bsp.	Biuretisierungsmittel (b)	saure Katalysatoren	Temp. [°C]	NCO-Gehalt [Gew.-%]	Viskosität [mPa·s]	F Z [Hazen]	Monomergehalt 0 d [Gew.-%]	21 d [Gew.-%]
1	tert.-Butanol	BF ₃	150	22,9	2.550	206	0,09	0,69
2	tert.-Butanol	PTSS	150	21,7	5.400	350	0,05	0,48
3	tert.-Butanol	DEHP	180	22,0	4.840	42	0,07	0,42
4	tert.-Butanol	EHS	180	22,0	4.660	38	0,09	0,42
5	tert.-Butanol	HAC	180	22,1	4.330	55	0,08	0,40
6	tert.-Butanol	-	180	22,9	2.130	44	0,09	0,53
7	t.-But.:Wasser 19:1	PTSS	180	22,0	5.550	371	0,11	0,91
8	t.-But.:Wasser 19:1	PTSS	150	21,8	5.360	256	0,03	0,49
9	t.-But.:Wasser 19:1	DEHP	180	22,4	3.800	32	0,10	0,53
10	t.-But.:Wasser 19:1	EHS	180	22,4	3.650	10	0,15	0,63
11	t.-But.:Wasser 19:1	ClAc	180	22,3	3.970	56	0,14	0,53
12	t.-But.:Wasser 19:1	-	180	22,7	2.090	32	0,12	0,61

11

Erläuterungen zu Tabelle 1 und 2

Einsatzstoffe

5

Als Biuretisierungsmittel wurden tert.-Butanol (t.-But.) und Mischungen aus tert.-Butanol und Wasser eingesetzt. Angegeben ist jeweils das Molverhältnis der Mischungskomponenten

- 10 HS = Harnstoff
Eth HS = Ethylenharnstoff
DMHS = N,N'-Dimethylharnstoff
BF₃ = Bortrifluorid als Dihydrat
PTSS = p-Toluolsulfonsäure
15 DEHP = Di-(2-ethylhexyl)phosphat
EHS = 2-Ethylhexansäure
HAc = Essigsäure
Bamid = Bernsteinsäurediamid
ClAc = Chloressigsäure
20 Ammoniak = Ammoniak als 25 gew.-%ige wäßrige Lösung

NCO-Gehalt:

Der NCO-Gehalt ist in Gew.-% angegeben und wurde nach DIN 53 185 gemessen.

25

Viskosität:

Die Angaben zur Viskosität beziehen sich auf Messungen bei 23°C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹.

30 Farbzahl (FZ):

Die Farbzahl wurde nach DIN ISO 6271 ermittelt und ist in Hazen angegeben.

Monomergehalt:

35 Der Monomergehalt gibt die Menge an monomerem Isocyanat in Gew.-% an, die sich unmittelbar nach der Herstellung (0 d) bzw. nach 21-tägiger Lagerung bei 50°C (21 d) in dem jeweiligen biuretgruppenhaltigen Polyisocyanat befand.

40 Der Monomergehalt wurde nach DIN 55 956 gemessen.

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die eine oder
5 mehrere Biuretgruppen enthalten, durch Umsetzung von

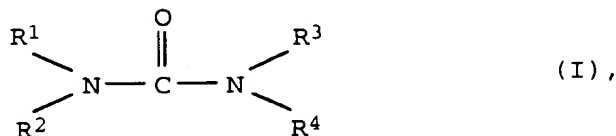
- a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanat mit
mehreren Isocyanatgruppen (Isocyanat a) mit
10 b) einem tertiären Alkohol oder einer Mischung aus Wasser
und einem tertiären Alkohol (Biuretisierungsmittel b)

bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 250°C, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart

15

- c) eines Stabilisators (c), bei dem es sich um katalytische
Mengen Harnstoff, Ammoniak, Biuret, ein Harnstoffderivat
der Formel I

20



25

handelt, in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis
C₁₀-Alkyl oder C₅- bis C₁₀-Aryl bedeuten, oder

um ein Carbonsäureamid der Formel II

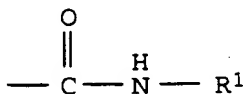
30



35

in der R⁵ eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe bedeutet, in der
gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einen
Rest

40



ersetzt sind,

durchführt.

45

640/94 Wa/am 13.02.1995

wa

nh

2

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Isocyanat (a) ein C₄- bis C₂₀- Di- oder Triisocyanat einsetzt.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Isocyanat (a) Hexamethylen-1,6-diisocyanat einsetzt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Biuretisierungsmittel (b) einen tertiären
10 Alkohol oder Mischungen aus einem tertiären Alkohol und Wasser, die bis zu 80 mol-% Wasser, bezogen auf die Summe der Mischungskomponenten, enthalten, einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als tertiären Alkohol tert.-Butanol einsetzt.
15
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,5 bis 20 mol-% Biuretisierungsmittel (b), bezogen auf die Isocyanatgruppen im Isocyanat (a), einsetzt.
20
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,01 bis 2,0 mol-% eines Stabilisators (c), bezogen auf die Isocyanatgruppen im Isocyanat (a), einsetzt.
- 25 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei einer Reaktionstemperatur von 140 bis 220°C durchführt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man im Anschluß an die Herstellung der biuretgruppenhaltigen Polyisocyanate nicht umgesetztes Isocyanat (a) von den biuretgruppenhaltigen Polyisocyanaten bis auf einen Gehalt von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf die biuretgruppenhaltigen Polyisocyanate, abtrennt.
30
35

40

45

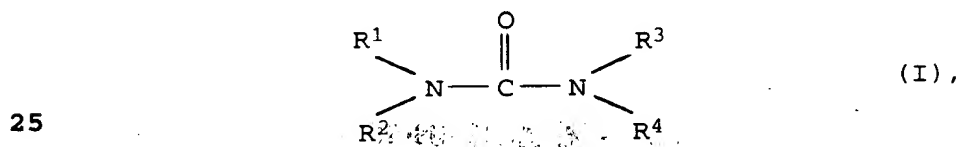
Verfahren zur Herstellung biurethgruppen-haltigen Polyisocyanaten

Zusammenfassung

5

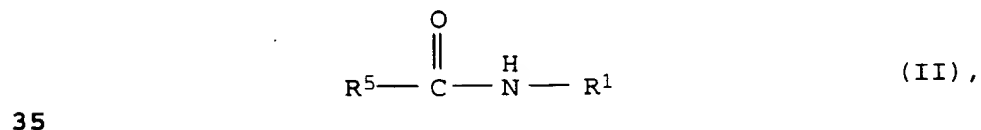
Verfahren zur Herstellung von Polyisocyanaten, die eine oder mehrere Biuretgruppen enthalten, durch Umsetzung von

- a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanat mit mehreren Isocyanatgruppen (Isocyanat a) mit
- b) einem tertiären Alkohol oder einer Mischung aus Wasser und einem tertiären Alkohol (Biuretisierungsmittel b)
- bei Reaktionstemperaturen von 100 bis 250°C, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart
- c) eines Stabilisators (c), bei dem es sich um katalytische Mengen Harnstoff, Ammoniak, Biuret, ein Harnstoffderivat der Formel I



handelt, in der R¹, R², R³ und R⁴ Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl oder C₅- bis C₁₀-Aryl bedeuten, oder

30 um ein Carbonsäureamid der Formel II



in der R⁵ eine C₁- bis C₁₂-Alkylgruppe bedeutet, in der gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome durch einen Rest



ersetzt sind.

45 durchführt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)